



IFW

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Yukihiro Nitta et al.
Serial No.: 10/813,332
Filed: March 30, 2004
Title: "ELECTROLYTIC CAPACITOR"
Docket No.: 36618

LETTER

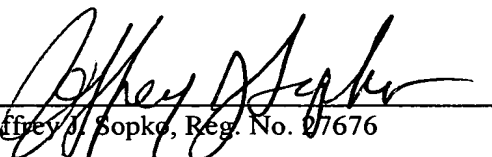
Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir/Madam:

Enclosed is a certified copy of Japan Patent Application No. 2003-094938, filed March 31, 2003; the priority of which has been claimed in the above-identified application.

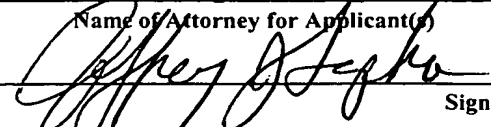
Respectfully submitted,

PEARNE & GORDON LLP


Jeffrey J. Sopko, Reg. No. 27676

1801 East 9th Street
Suite 1200
Cleveland, Ohio 44114-3108
(216) 579-1700

June 7, 2004

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner of Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Va. 22313-1450 on the date indicated below. | |
| Jeffrey J. Sopko | |
| Name of Attorney for Applicant(s) | |
| 06/07/2004 |  |
| Date | Signature of Attorney |

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

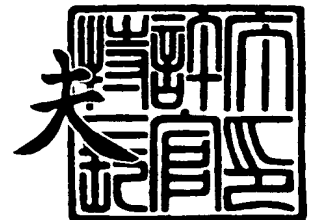
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 4 9 3 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 4 9 3 8]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 3 7 3 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 2174040071

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/02

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内

 【氏名】 新田 幸弘

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内

 【氏名】 草柳 弘樹

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内

 【氏名】 松浦 裕之

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100097445

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103355

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非遷移金属系酸化剤と有機酸化合物を少なくとも含む溶液中で重合モノマーを化学酸化重合することにより形成される導電性高分子を被覆したセパレータを、誘電体酸化皮膜を有する陽極箔と、これと対向する陰極箔との間に介在させて巻回することにより構成したコンデンサ素子を用いた電解コンデンサ。

【請求項 2】 コンデンサ素子に駆動用電解液を含浸した請求項 1 に記載の電解コンデンサ。

【請求項 3】 セパレータの基材をポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ナイロン、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、レーヨン、ガラス質の群より選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する不織布とした請求項 1 または 2 に記載の電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は各種電子機器に利用される巻回形の電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の高周波化に伴って、電子部品である電解コンデンサにおいても高周波領域での等価直列抵抗（以下、ESR と称す）特性に優れた大容量の電解コンデンサが求められてきている。最近では、この高周波領域の ESR を低減するために、電気導度の高い導電性高分子等の固体電解質を用いた固体電解コンデンサが検討されてきており、また、その大容量化の要求に対しては、陽極箔と陰極箔とをその間にセパレータを介在させて巻回した構造の巻回形のコンデンサ素子の内部に導電性高分子を充填した固体電解コンデンサが製品化されてきている。

【0003】

上記巻回形の固体電解コンデンサは、陽極箔と陰極箔との接触を避けるためにセパレータを介在させることが必須であり、このセパレータとしては、従来の駆動用電解液を電解質とする電解コンデンサに用いられているマニラ麻やクラフト紙からなるいわゆる電解紙を用いてコンデンサ素子を巻回した後に加熱等によりこの電解紙を炭化処理したもの（以下、炭化紙と称す）や、ガラス繊維不織布またはビニロン、ポリエステル、ポリアミドなどの合成繊維不織布を主成分とするものが用いられている。

【0004】

また、固体電解質に用いられる導電性高分子は、3, 4-エチレンジオキシチオフエンをp-トルエンスルホン酸第二鉄で重合する方法に代表されるように、カチオン成分は金属イオンの還元反応を利用した酸化剤として作用し、アニオン成分はドーパントとして作用する酸化剤兼ドーパント剤によって化学酸化重合されたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンや、同じくピロールモノマーを酸化剤兼ドーパント剤として作用する塩化第二鉄や過硫酸塩によって化学酸化重合されたポリピロールなどが知られている。

【0005】

一方、導電性高分子からなる固体電解質と駆動用電解液の両方を陰極引き出し材料に利用した巻回形の電解コンデンサが提案されている。

【0006】

この巻回形の電解コンデンサとしては、マニラ紙またはクラフト紙などのセパレータ紙、或いは、多孔質フィルムまたは合成繊維不織布セパレータを過硫酸塩を酸化剤兼ドーパントとして化学酸化重合した導電性高分子で導電化し、この導電化したセパレータと駆動用電解液を用いた電解コンデンサ（例えば、特許文献1, 2）や、巻回形のコンデンサ素子に導電性ポリマーと駆動用電解液を含浸させた電解コンデンサ（例えば、特許文献3）などが提案されている。

【0007】

【特許文献1】

特許第2571941号公報

【特許文献 2】

特開平 7 - 2 4 9 5 4 3 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 1 8 6 1 1 0 号公報

【0 0 0 8】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら上記巻回形の固体電解コンデンサにおいては、誘電体酸化皮膜の修復性の乏しい導電性高分子などの固体電解質を用いているため、耐電圧の高いコンデンサを構成することが困難であり、定格電圧にして最大 2 5 ~ 3 2 V 程度のものしか得ることができない。

【0 0 0 9】

また、この定格電圧範囲内であっても、使用中に突発的な漏れ電流の増大や誘電体酸化皮膜欠陥の発生に伴うショート故障などが発生するため、故障率を明確に算出した上で使用しなければならないなどの不都合がある。

【0 0 1 0】

さらに、固体電解コンデンサの製造過程においてもエージング中のショート率が高く、製造不良率が駆動用電解液を用いた電解コンデンサのそれと比較して著しく高いなどの不具合がある。

【0 0 1 1】

このショートの不具合は、密度の高いセパレータや耐熱性の高いセパレータ（例えば、ポリエステル樹脂やアラミド樹脂を主体とするセパレータなど）の使用により改善される傾向にはあるが、駆動用電解液のみを用いた従来の電解コンデンサのそれと比較した場合、未だ十分ではない。

【0 0 1 2】

また、これらの不具合を改善する目的で、導電性高分子からなる固体電解質と駆動用電解液の両方を陰極引き出し材料に利用した電解コンデンサが提案されているが、無機酸である過硫酸ナトリウムや過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩を酸化剤兼ドーパント剤として化学酸化重合した導電性高分子で構成されているため、ドーパントとして機能する過硫酸イオンが容易に脱ドーブして駆動用電解液

に容易に溶出したり、脱ドーブにより導電性高分子の導電性が著しく低下し、電解コンデンサを構成した際の熱的な安定性が乏しく、高周波領域での ESR の経時変化が大きいといった課題を有している。

【0013】

また、脱ドーブしにくい p-トルエンスルホン酸第二鉄などの金属イオンの酸化-還元作用を有する遷移金属系酸化剤兼ドーパント剤を用いて 3, 4-エチレンジオキシチオフェンなどを化学酸化重合して固体電解コンデンサを得る方法も知られているが、この構成のコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸させて電解コンデンサを構成した場合、残留する金属イオン成分が駆動用電解液中での電気化学反応により溶解-析出し、電解コンデンサの漏れ電流を増大させるなどの不具合があり、また、この駆動用電解液を含浸しないで固体電解コンデンサを構成したとしても、高湿度の雰囲気下で使用した場合、封口部より進入する水分の影響により、残留する金属イオン成分が水中での電気化学反応により溶解-析出して、やはり固体電解コンデンサの漏れ電流を増大させてなるなどの不具合がある。

【0014】

本発明はこのような従来の課題を解決し、耐電圧が高く、漏れ電流の安定性に優れる低 ESR な電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明の請求項 1 に記載の発明は、非遷移金属系酸化剤と有機酸化合物を少なくとも含む溶液中で重合モノマーを化学酸化重合することにより形成される導電性高分子を被覆したセパレータを、誘電体酸化皮膜を有する陽極箔と、これと対向する陰極箔との間に介在させて巻回することにより構成したコンデンサ素子を用いた構成とするものであり、この構成により、(1) 非遷移金属系酸化剤を用いて化学酸化重合した導電性高分子中には鉄や銅などの酸化-還元反応を受けやすい遷移金属イオンを含まないので、電解コンデンサ内部に残留することが無くなり、高湿度雰囲気下で多量の水分が電解コンデンサ内部に浸入した場合においても、遷移金属イオンの溶解-析出に伴い発生する漏れ電流の悪化がない、(2) 有機酸化合物の存在下で化学酸化重合を行っている

ために、脱ドーブし難い分子量の大きな有機酸成分を導電性高分子中にドーブすることができるので、耐熱性の高い導電性高分子をセパレータ繊維上に形成することができる。

【0016】

その結果、高湿度雰囲気下で多量の水分が電解コンデンサ内部に浸入した場合においても、水分中への脱ドーブが生じにくくなり、耐電圧が高く、漏れ電流の安定性に優れ、高周波領域でのESRが安定した耐熱性の高い電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

【0017】

上記非遷移金属系酸化剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウムなどが挙げられ、また、有機酸化合物としては、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ニトロフェノールなどが挙げられる。

【0018】

本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、コンデンサ素子に駆動用電解液を含浸した構成とするものであり、この構成により、陽極箔の誘電体酸化皮膜の欠陥を修復することができるので、上記請求項1に記載の発明により得られる作用効果をさらに向上させることができるという作用を有する。

【0019】

本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の発明において、セパレータの基材を、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ナイロン、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、レーヨン、ガラス質の群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する不織布とした構成とするものであり、この構成により、ポリピロール、ポリ3,4-エチレンジオキシチオフエンといった化学重合性の導電性高分子からなる固体電解質と、上記した不織布のセパレータの基材との密着性・接着性が極めて良く、高周波領域でのESRをより低くすることができるという作用を有する。

【0020】

また、上記不織布のセパレータの基材は、その他の合成樹脂材料より作製した不織布と異なり、シート化の際に繊維間を接着するための接着剤を用いることなく熱接着法や機械的交絡法によりシート化することができる上、その融点も高いので、250℃を超えるハンダ付け実装条件下においても、樹脂の熱収縮によるセパレータ繊維の切断やESRの増大が生じにくく、ハンダ耐熱性に優れた低ESRな電解コンデンサを得ることができる。

【0021】

この不織布の中でも、スパンボンド法や湿式抄紙法により得られたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ナイロン、芳香族ポリアミド、ポリイミド、およびポリアミドイミドを含有する不織布は、乾式メルトブロー法により得られた不織布と比較して引っ張り強度が強いため、同じ厚み、同じ坪量で比較した場合、コンデンサ素子の巻回時によるセパレータ切れの頻度が少なくなり、ショート発生率も低減するので好ましくない。

【0022】

また、上記不織布のセパレータの基材の厚みとしては100 μ m以下のものが好ましく、かつ坪量は10～60 g/m²の範囲が好ましい。この範囲にすることにより、コンデンサ素子の巻回時にセパレータ切れに耐えるだけの引っ張り強度が確保できるので、直径の小さいコンデンサ素子でも単位体積当たりの容量が大きく、かつ陽極箔と陰極箔との間の抵抗が小さくなり高周波領域でのESRの低い電解コンデンサを得ることができる。

【0023】

なお、セパレータの基材の坪量が10 g/m²未満では巻回時のセパレータ切れが多発するので好ましくなく、坪量が60 g/m²を超えると高周波領域のESRが高くなるので好ましくない。

【0024】

また、セパレータの基材は化学酸化重合による導電性高分子を構成する際の溶液への浸漬処理を施すことにより繊維同士の交絡が緩み、その結果、処理後のセパレータの厚みは当初の基材厚みより厚くなることが多いので、好ましくはその

厚み増加分を予め考慮し、70 μ m以下のものが好ましい。

【0025】

また、上記不織布のセパレータの基材と、マニラ麻やクラフト繊維などのいわゆるセルロース繊維とを混抄した不織布を用いることもできるが、その際には、セルロース繊維の含有率が80%以下であることが望ましい。セルロース繊維の含有率が80%を超えると密着性・接着性効果が十分に得られなくなり、高周波領域でのESRが悪化する。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、添付図面に基づいて説明する。

【0027】

図1は本発明の電解コンデンサの構成を示す部分断面斜視図であり、同図において、エッチング処理により表面を粗面化した後に陽極酸化処理により誘電体酸化皮膜を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔1と、アルミニウム箔を少なくともエッチング処理した陰極箔2と、予め非遷移金属系酸化剤と有機酸化合物を少なくとも含む溶液中で重合モノマーを化学酸化重合することにより形成される導電性高分子で被覆されたセパレータ3を上記陽極箔1と陰極箔2の間に介在させて巻き取ることによりコンデンサ素子9が構成されている。

【0028】

このコンデンサ素子9を有底円筒状のアルミニウムケース7に収納するとともに、アルミニウムケース7の開口部を陽極箔1及び陰極箔2のそれぞれから導出した外部導出用の陽極リード4と陰極リード5を貫通させた封口材6で封止し、この封口材6に絶縁座板8を配置して面実装型の電解コンデンサとしたものである。

【0029】

なお、コンデンサ素子9には、封止を行う前の工程で駆動用電解液を含浸した構成にしても良い。また、上記図1は面実装型の電解コンデンサを示したが、本発明は面実装型に限定するものではなく、絶縁座板8の無い電解コンデンサとしても良い。

【0030】

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0031】

(実施例1)

ポリパラフェニレンテレフタラミドを主成分とする芳香族ポリアミド樹脂を原料にスパンボンド法により得られた不織布からなるセパレータの基材（基材の厚さ $50\mu\text{m}$ 、坪量 $25\text{g}/\text{m}^2$ ）を、ピロール（濃度 0.5 重量%）と過硫酸アンモニウム（濃度 3 重量%）と有機酸化合物である1-ナフタレンスルホン酸（濃度 5 重量%）を含有する水溶液（以降、これを重合溶液Aとする）に浸漬し引き上げることで、その表面に過硫酸アンモニウムの酸化作用を利用した化学酸化重合により導電性高分子となるポリピロールを形成した。ポリピロールが被覆されたセパレータの基材を水洗後に 70°C で乾燥し、この操作を3回繰り返してセパレータを得た（以下、これをセパレータAとする）。

【0032】

このセパレータAの導電率を四端子法により測定したところ（測定機器：三菱化学製ロレスタ）その導電率は $1.1\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0033】

また、重合反応を確認するために、上記セパレータAの 1cm^2 分を細かく切断して 10ml の純水中に浸漬し、超音波洗浄処理を30分間施した後、そのろ液中の鉄濃度を原子吸光分析装置にて定量したところ鉄は検出されなかった。さらに、イオンクロマト分析装置にて上記ろ液中の陰イオン成分を定性したところ、硫酸イオン（過硫酸アンモニウム由来）以外に1-ナフタレンスルホン酸イオンが検出された。

【0034】

この結果は、有機酸イオンである1-ナフタレンスルホン酸が超音波洗浄処理により溶解して検出されたものであることから、浸漬－水洗－乾燥処理を繰り返しただけで導電性高分子であるポリピロール中に有機酸イオンである1-ナフタレンスルホン酸がドーピングされていることを確認できたものと考察できる。

【0035】

次に、エッチング処理により表面を粗面化した後に陽極酸化処理により誘電体酸化皮膜（化成電圧 38 V）を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔と、アルミニウム箔をエッチング処理した陰極箔とを、セパレータ A を介在させて巻回することによりコンデンサ素子を得た。

【0036】

このコンデンサ素子は、アジピン酸アンモニウムの 10 重量% エチレングリコール溶液中での周波数 120 Hz における静電容量は 100 μ F であった。

【0037】

続いて、上記コンデンサ素子をモノ（トリエチルアミン）＝フタル酸塩（濃度 25 重量%）、p-ニトロ安息香酸（濃度 0.5 重量%）、モノブチル燐酸エステル（濃度 0.5 重量%）を含有する γ -ブチロラクトン溶液（以下、これを駆動用電解液 A とする）に減圧条件（-700 mmHg）下で浸漬し、コンデンサ素子の空隙部に駆動用電解液 A を含浸させた。

【0038】

次に、このコンデンサ素子を有底筒状のアルミニウムケースに挿入後、そのアルミニウムケースの開口部を樹脂加硫ブチルゴム封口材（ブチルゴムポリマー 30 部、カーボン 20 部、無機充填剤 50 部から構成、封口体硬度：70 IRHD [国際ゴム硬さ単位]）でカーリング処理により封止し、更に陽極箔、陰極箔から夫々導出された両リードをポリフェニレンサルファイド製の絶縁座板に通し、そのリード部を扁平に折り曲げ加工して上記絶縁座板を固定した。

【0039】

最後に、直流電圧 35 V を 1 h 連続的に印加（雰囲気温度 105℃）することによりエージングを行い、面実装型の電解コンデンサを作製した（サイズ：直径 10 mm×高さ 8 mm）。

【0040】

（実施例 2）

上記実施例 1 において、重合溶液 A の代わりに、まずセパレータの基材をピロール（濃度 0.5 重量%）のエタノール溶液に浸漬し、続いて過硫酸アンモニウム（濃度 3 重量%）と有機酸化合物である 1-ナフタレンスルホン酸（濃度 5 重

量%)を含有する水溶液に浸漬して引き上げることで、その表面に過硫酸アンモニウムの酸化作用を利用した化学酸化重合により導電性高分子となるポリピロールを形成した。ポリピロールで被覆されたセパレータの基材を水洗後に70℃で乾燥し、この操作を5回繰り返してセパレータ(以下、これをセパレータBとする)を得た以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0041】

このセパレータBの導電率を四端子法により測定したところ(測定機器：三菱化学製ロレスタ)その導電率は1.6 S/cmであった。

【0042】

また、重合反応を確認するために、上記セパレータBの1 cm²分を細かく切断して10 mlの純水中に浸漬し、超音波洗浄処理を30分間施した後、そのろ液中の鉄濃度を原子吸光分析装置にて定量したところ鉄は検出されず、さらに、イオンクロマト分析装置にて上記ろ液中の陰イオン成分を定性したところ、硫酸イオン(過硫酸アンモニウム由来)以外に1-ナフタレンスルホン酸イオンが検出されたことから、浸漬-水洗-乾燥処理を繰り返しただけでも、ポリピロール中に有機酸イオンである1-ナフタレンスルホン酸がドーピングされていることを確認できた。

【0043】

(実施例3)

上記実施例1において、セパレータの基材として3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸を共重合成分とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維とジエチレングリコールを共重合成分とするポリエチレンテレフタレート系ポリエステル繊維を主成分とする繊維との混抄湿式不織布(基材の厚さ50 μm、坪量22 g/m²)(以下、これをセパレータCとする)を用いた以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0044】

このセパレータCの導電率を四端子法により測定したところ(測定機器：三菱化学製ロレスタ)その導電率は3.2 S/cmであった。

【0045】

また、重合反応を確認するために、上記セパレータCの1 cm²分を細かく切断し10 mlの純水中に浸漬し、超音波洗浄処理を30分間施した後、そのろ液中の鉄濃度を原子吸光分析装置にて定量したところ鉄は検出されず、さらに、イオンクロマト分析装置にて上記ろ液中の陰イオン成分を定性したところ、硫酸イオン（過硫酸アンモニウム由来）以外に1-ナフタレンスルホン酸イオンが検出されており、この結果からも導電性高分子であるポリピロール中に有機酸イオンである1-ナフタレンスルホン酸がドーピングされていることを確認できた。

【0046】

（実施例4）

上記実施例1において、駆動用電解液Aの代わりに、モノ（1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム）=フタル酸塩（濃度30重量%）、p-ニトロ安息香酸（濃度0.5重量%）、モノブチル燐酸エステル（濃度0.5重量%）を含有するγ-ブチロラクトン溶液（以下、これを駆動用電解液Bとする）を用いた以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0047】

（実施例5）

上記実施例1において、駆動用電解液Aの代わりに、モノ（エチルジメチルメチルアミン）=フタル酸塩（濃度26重量%）、p-ニトロフェノール（濃度0.5重量%）、モノブチル燐酸エステル（濃度0.5重量%）、次亜燐酸（濃度0.1重量部）、ホウ酸（濃度0.2重量部）、マンニット（濃度0.2重量%）を含有するγ-ブチロラクトン80部とエチレングリコール20部の混合溶液（以下、これを駆動用電解液Cとする）を用いた以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0048】

（実施例6）

上記実施例1において、重合溶液Aの代わりに、ピロール（濃度0.5重量%）、過硫酸カリウム（濃度3重量%）と過酸化水素水（濃度5重量%）と有機酸化化合物であるp-トルエンスルホン酸（濃度5重量%）、およびp-ニトロフェノール（濃度0.1重量%）を含有する水溶液（以下、これを重合溶液Bとする

）を用いて、浸漬－水洗－乾燥の繰り返し操作を5回にしてセパレータ（以下、これをセパレータDとする）を得た以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0049】

このセパレータDの導電率を四端子法により測定したところ（測定機器：三菱化学製ロレスタ）その導電率は3.0 S/cmであった。

【0050】

また、重合反応を確認するために、上記セパレータDの1 cm²分を細かく切断し10 mlの純水中に浸漬し、超音波洗浄処理を30分間施した後、そのろ液中の鉄濃度を原子吸光分析装置にて定量したところ鉄は検出されず、さらに、イオンクロマト分析装置にて上記ろ液中の陰イオン成分を定性したところ、硫酸イオン（過硫酸カリウム由来）以外にp-トルエンスルホン酸イオンが検出されており、この結果からも導電性高分子であるポリピロール中に有機酸イオンであるp-トルエンスルホン酸がドーピングされていることを確認できた。

【0051】

（実施例7）

上記実施例1において、重合溶液Aの代わりに、3,4-エチレンジオキシチオフエン（濃度0.3重量%）と次亜塩素酸ナトリウム（濃度1重量%）と過硫酸ナトリウム（濃度3重量%）と有機酸化合物である2-ナフタレンスルホン酸（濃度5重量%）およびp-ニトロフェノール（濃度0.1重量%）をエチルアルコール（濃度10重量%）を含有する水溶液（以下、これを重合溶液Cとする）を用いて、浸漬－水洗－乾燥の繰り返し操作を5回にしてセパレータ（以下、これをセパレータEとする）を得た以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0052】

このセパレータEの導電率を四端子法により測定したところ（測定機器：三菱化学製ロレスタ）その導電率は3.5 S/cmであった。

【0053】

また、重合反応を確認するために、上記セパレータEの1 cm²分を細かく切

断し 10 ml の純水中に浸漬し、超音波洗浄処理を 30 分間施した後のろ液中の鉄濃度を原子吸光分析装置にて定量したところ鉄は検出されず、さらに、イオンクロマト分析装置にて上記ろ液中の陰イオン成分を定性したところ、硫酸イオン（過硫酸ナトリウム由来）以外に 2-ナフタレンスルホン酸イオンが検出されており、この結果からも導電性高分子であるポリ 3, 4-エチレンジオキシチオフエン中に有機酸イオンである 2-ナフタレンスルホン酸がドーピングされていることを確認できた。

【0054】

（実施例 8）

上記実施例 1 において、コンデンサ素子に駆動用電解液 A を含有しないものを用いた以外は上記実施例 1 と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0055】

（比較例 1）

上記実施例 1 において重合溶液 A の代わりに、ピロール（濃度 0.5 重量%）と有機酸の遷移金属塩である 1-ナフタレンスルホン酸第二鉄（濃度 5 重量%）および p-ニトロフェノール（濃度 0.1 重量%）を含有する水溶液（以下、これを重合溶液 D とする）にセパレータの基材を浸漬し引き上げることで、その表面に三価の鉄イオンの酸化作用を利用した化学酸化重合により導電性高分子となるポリピロールを形成した。ポリピロールで被覆されたセパレータの基材を水洗後に 70℃で乾燥し、この操作を 3 回繰り返してセパレータ（以下、これをセパレータ F とする）を得た以外は上記実施例 1 と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0056】

このセパレータ F の導電率を四端子法により測定したところ（測定機器：三菱化学製ロレスタ）その導電率は 1.0 S/cm であった。

【0057】

また、重合反応を確認するために、上記セパレータ F の 1 cm²分を細かく切断し 10 ml の純水中に浸漬し、超音波洗浄処理を 30 分間施した後のろ液中の鉄濃度を原子吸光分析装置にて定量したところ、320 ppm の鉄が検出された

。さらに、イオンクロマト分析装置にて上記ろ液中の陰イオン成分を定性したところ、硫酸イオン（過硫酸アンモニウム由来）以外に1-ナフタレンスルホン酸イオンが検出されており、この結果からも、導電性高分子であるポリピロール中に有機酸イオンである1-ナフタレンスルホン酸がドーピングされていることを確認できた。

【0058】

（比較例2）

上記実施例1において、重合溶液Aの代わりに、ピロール（濃度0.5重量%）と過硫酸アンモニウム（濃度3重量%）と無機酸である硫酸（濃度5重量%）を含有する水溶液（以降、これを重合溶液Eとする）にセパレータの基材を浸漬し引き上げることで、その表面に過硫酸アンモニウムの酸化作用を利用した化学酸化重合により導電性高分子となるポリピロールを形成した。ポリピロールで被覆されたセパレータの基材を水洗後に70℃で乾燥し、この操作を3回繰り返したセパレータ（以下、これをセパレータGとする）を得た以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0059】

このセパレータGの導電率を四端子法により測定したところ（測定機器：三菱化学製ロレスタ）その導電率は1.0 S/cmであった。

【0060】

また、重合反応を確認するために、上記セパレータGの1 cm²分を細かく切断し10 mlの純水中に浸漬し、超音波洗浄処理を30分間施した後のろ液中の鉄濃度を原子吸光分析装置にて定量したところ鉄は検出されなかった。さらに、イオンクロマト分析装置にて上記ろ液中の陰イオン成分を定性したところ、硫酸イオン（過硫酸アンモニウムおよび硫酸に由来）以外の陰イオン類は検出されなかった。この結果は導電性高分子であるポリピロール中に無機酸である硫酸以外にドーピングされている成分がないことを確認できた。

【0061】

（比較例3）

上記実施例1において、セパレータの基材をマニラ麻繊維100%（厚み50

μm 、坪量 20 g/m^2) (以下、これをセパレータHとする) を用いた以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0062】

このセパレータHの導電率を四端子法により測定したところ(測定機器:三菱化学製ロレスタ)その導電率は $0.12.0\text{ S/cm}$ と低いものであり、かつ機械的な強度も弱いものであった。

【0063】

(比較例4)

上記実施例1において、セパレータの基材に導電性高分子を被覆しないものを用いた以外は上記実施例1と同様にして電解コンデンサを作製した。

【0064】

(比較例5)

エッチング処理により表面を粗面化した後に陽極酸化処理により誘電体酸化皮膜(化成電圧 38 V) を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔と、アルミニウム箔をエッチング処理した陰極箔とを、ポリパラフェニレンテレフタラミドを主成分とする芳香族アラミド樹脂を原料にスパンボンド法により得られた不織布からなるセパレータの基材(基材の厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 、坪量 25 g/m^2) を介在させて巻回することによりコンデンサ素子を得た。

【0065】

このコンデンサ素子は、アジピン酸アンモニウムの 10 重量%エチレングリコール溶液中での周波数 120 Hz における静電容量は $100\text{ }\mu\text{F}$ であった。

【0066】

このコンデンサ素子を複素環式重合性モノマーである3,4-エチレンジオキシシチオフェン1部と酸化剤であるp-トルエンスルホン酸第二鉄塩2部と重合溶剤であるn-ブタノール4部を含む重合溶液に浸漬して引き上げた後、 85°C で60分間放置することにより化学酸化重合により導電性高分子であるポリ3,4-エチレンジオキシシチオフェンを電極箔間に形成した。

【0067】

次に、このコンデンサ素子を有底筒状のアルミニウムケースに挿入後、そのア

ルミニウムケースの開口部を樹脂加硫ブチルゴム封口材（ブチルゴムポリマー 30 部、カーボン 20 部、無機充填剤 50 部から構成、封口体硬度：70 IRHD [国際ゴム硬さ単位]）でカーリング処理により封止し、更に陽極箔、陰極箔から夫々導出された両リードをポリフェニレンサルファイド製の絶縁座板に通し、そのリード部を扁平に折り曲げ加工して面実装型の電解コンデンサを作製した。

【0068】

最後に、直流電圧 35 V を 1 h 連続的に印加（雰囲気温度 105℃）することによりエージングを行ったが、試験した電解コンデンサの全数（100 個）がショートし、正常な電気特性を示すことのできる電解コンデンサを得ることはできなかった。

【0069】

以上のように作製した本発明の実施例 1～8 と比較例 1～5 の電解コンデンサについて、その静電容量（測定周波数 120 Hz）、ESR（測定周波数 100 kHz）、漏れ電流（定格電圧 30 V 印加後 2 分値）、エージング処理中のショート発生（不良）数および 125℃の温度雰囲気下で 500 h の定格電圧 30 V 印加試験を行った後の ESR および漏れ電流を比較した結果を（表 1）に示す。なお、試験個数はいずれも 100 個であり、静電容量、ESR、漏れ電流および定格電圧印加試験を行った後の ESR および漏れ電流値は、ショート品を除いたサンプルについての平均値で示した。

【0070】

【表 1】

| | エージング後の電気特性 (初期) | | | エージング時の ショート不良数 | 125℃-500h 試験後の特性 | |
|-------|------------------|----------|-----------|--------------------|------------------|----------------------------|
| | 静電容量 (μF) | ESR (mΩ) | 漏れ電流 (μA) | | ESR (mΩ) | 漏れ電流 (μA) |
| 実施例 1 | 100 | 21 | <1 | 0 | 24 | <1 |
| 実施例 2 | 100 | 19 | <1 | 0 | 21 | <1 |
| 実施例 3 | 101 | 20 | <1 | 0 | 22 | <1 |
| 実施例 4 | 99 | 19 | <1 | 0 | 22 | <1 |
| 実施例 5 | 99 | 18 | <1 | 0 | 20 | <1 |
| 実施例 6 | 99 | 18 | <1 | 0 | 18 | <1 |
| 実施例 7 | 99 | 18 | <1 | 0 | 18 | <1 |
| 実施例 8 | 97 | 25 | <1 | 0 | 55 | <1 |
| 比較例 1 | 99 | 20 | 24 | 12 | 24 | 109 但し試験中にシ ョート11個発生 |
| 比較例 2 | 100 | 20 | <1 | 0 | 201 | <1 |
| 比較例 3 | 100 | 203 | <1 | 0 | 307 | <1 |
| 比較例 4 | 98 | 820 | <1 | 0 | 850 | <1 |
| 比較例 5 | 測定できず | | | 全数ショート | 試験できず | |

【0071】

(表1)より明らかなように、本発明の実施例1～8の電解コンデンサは、セパレータの基材の表面を非遷移金属系酸化剤と有機酸化合物を少なくとも含む溶液中で重合モノマーを化学酸化重合することにより形成される導電性高分子(セパレータの導電率： $1.1 \sim 3.5 \text{ S/cm}$)で被覆しているため、比較例4で示した導電性高分子を被覆しないセパレータを使用した場合(駆動用電解液の導電率： 5 mS/cm)と比較して、電極間の抵抗値を低くすることができるので、高周波領域でのESRをより低くすることができる。

【0072】

また、比較例1で示した遷移金属の鉄塩系酸化剤を用いて導電性高分子を被覆したセパレータF(鉄の残留： 320 ppm)を用いた場合と比較して、駆動用電解液との共存雰囲気下においても、遷移金属の溶解-析出に伴う漏れ電流の増大やエージング中のショートなどの不具合も少なく、その結果、耐電圧が高く、漏れ電流の安定性に優れる電解コンデンサを得ることができる。

【0073】

また、比較例2で示した無機酸である過硫酸アンモニウムおよび硫酸をドーパント成分として用いて導電性高分子を被覆したセパレータG(無機酸のみがドーピング)を用いた場合と比較して、脱ドーブ反応による導電性高分子の導電率の低下が生じにくくなるので、その結果、 125°C で500h試験後のESRの変化率も少なく、実装型の電解コンデンサとして信頼性も高い。

【0074】

この比較例2と実施例1のセパレータG、Aの単体を用いて、窒素雰囲気中 125°C 100hの熱処理を施したときの導電率の低下率を測定したところ、比較例2のセパレータGは脱ドーブの影響により、初期の導電率に対して -60% であったが、実施例1のセパレータAは脱ドーブが生じにくいために、導電率の低下率は -5% でしかなく、耐熱性の高い導電性高分子であることが確認された。

【0075】

また、本発明の実施例1～8の電解コンデンサは、導電性高分子で被覆するセパレータの基材にポリエチレンテレフタレートおよび芳香族ポリアミドの不織布

を用いて、導電性高分子であるポリピロールやポリ 3, 4-エチレンジオキシチオフェン等を化学酸化重合により、その繊維上に強く密着・接着させることができるので、比較例 3 で示したマニラ麻繊維 100% のものを使用した場合（セパレータの導電率：0.12 S/cm）と比較して、電極間の抵抗値を低くすることができるので、高周波域での ESR をより低くすることができる上、セパレータの基材と導電性高分子間の剥離などの不具合も生じにくくなるので、その結果 120℃500h 試験後の ESR の変化率も少なく、面実装型の電解コンデンサとして信頼性も高い。

【0076】

また、本発明の実施例 1～8 の電解コンデンサは、セパレータの表面を化学酸化重合により形成した導電性高分子で被覆し、かつ駆動用電解液を含有しているため誘電体酸化皮膜の修復性に優れるため、比較例 5 で示した誘電体酸化皮膜の修復性に乏しい導電性高分子のみを用いた場合と比較して、耐電圧不足による漏れ電流の増大やエージング中のショートなどの不具合も少なく、その結果、耐電圧が高く、漏れ電流の安定性に優れる電解コンデンサを構成することができる。

【0077】

また、セパレータの基材を被覆する導電性高分子にポリ 3, 4-エチレンジオキシチオフェンを用いると（実施例 7）、導電性高分子自身の酸化劣化による高分子鎖の切断に伴う導電率の低下も少ないので、その結果、リフロー処理や高温試験後の高周波領域での ESR 変化がより少なく改善され、面実装型の電解コンデンサとして信頼性も一層高い。

【0078】

【発明の効果】

以上のように本発明は、非遷移金属系酸化剤と有機酸化合物を少なくとも含む溶液中で重合モノマーを化学酸化重合することにより形成される導電性高分子を被覆したセパレータを、誘電体酸化皮膜を有する陽極箔と、これと対向する陰極箔との間に介在させて巻回することにより構成したコンデンサ素子を用いた電解コンデンサとすることにより、（1）非遷移金属系酸化剤を用いて化学酸化重合した導電性高分子中には鉄や銅などの酸化還元反応を受けやすい遷移金属イオ

ンを含まないので、コンデンサ内部に残留することが無くなり、高湿度雰囲気下で多量の水分がコンデンサ内部に浸入した場合においても、遷移金属イオンの溶解－析出に伴い発生する漏れ電流の悪化がない、(2) 有機酸化合物の存在下で化学酸化重合を行っているために、脱ドーピングし難い分子量の大きな有機酸成分を導電性高分子中にドーピングすることができるので、耐熱性の高い導電性高分子をセパレータ繊維上に形成することができ、高湿度雰囲気下で多量の水分が電解コンデンサ内部に浸入した場合においても、水分中への脱ドーピングが生じにくくなる。

【0079】

その結果、耐電圧の高い、漏れ電流の安定性に優れる低ESRな電解コンデンサを得ることができるものであり、その工業的価値は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態による電解コンデンサの構成を示す部分断面斜視図

【符号の説明】

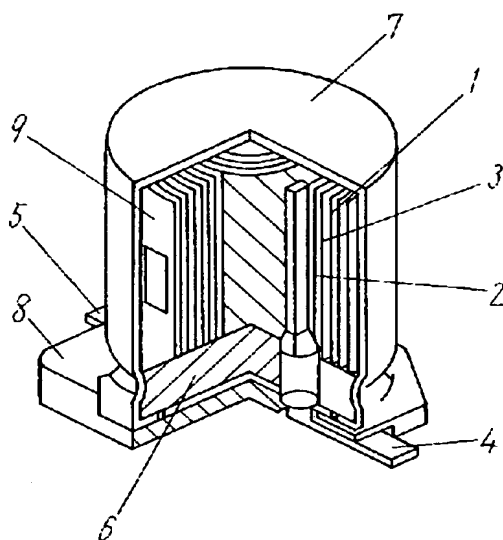
- 1 陽極箔
- 2 陰極箔
- 3 導電性高分子で被覆されたセパレータ
- 4 陽極リード
- 5 陰極リード
- 6 封口材
- 7 アルミニウムケース
- 8 絶縁座板
- 9 コンデンサ素子

【書類名】

図面

【図 1】

- 1 陽極箔
- 2 陰極箔
- 3 導電性高分子で
被覆された
セパレータ
- 4 陽極リード
- 5 陰極リード
- 6 封口材
- 7 アルミニウムケース
- 8 絶縁座板
- 9 コンデンサ素子



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐電圧が高く、漏れ電流の安定性に優れる低ESRな電解コンデンサを得ることを目的とするものである。

【解決手段】 非遷移金属系酸化剤と有機酸化合物を少なくとも含む溶液中で重合モノマーを化学酸化重合することにより形成される導電性高分子を被覆したセパレータを、誘電体酸化皮膜を有する陽極箔と、これと対向する陰極箔との間に介在させて巻回することにより構成したコンデンサ素子を用いた電解コンデンサにより、高湿度雰囲気下で多量の水分がコンデンサ内部に浸入した場合においても、水分中への脱ドーピングが生じにくくなり、耐電圧が高く、漏れ電流の安定性に優れ、高周波領域でのESRが安定した耐熱性の高い電解コンデンサを得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 4 9 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名 松下電器産業株式会社